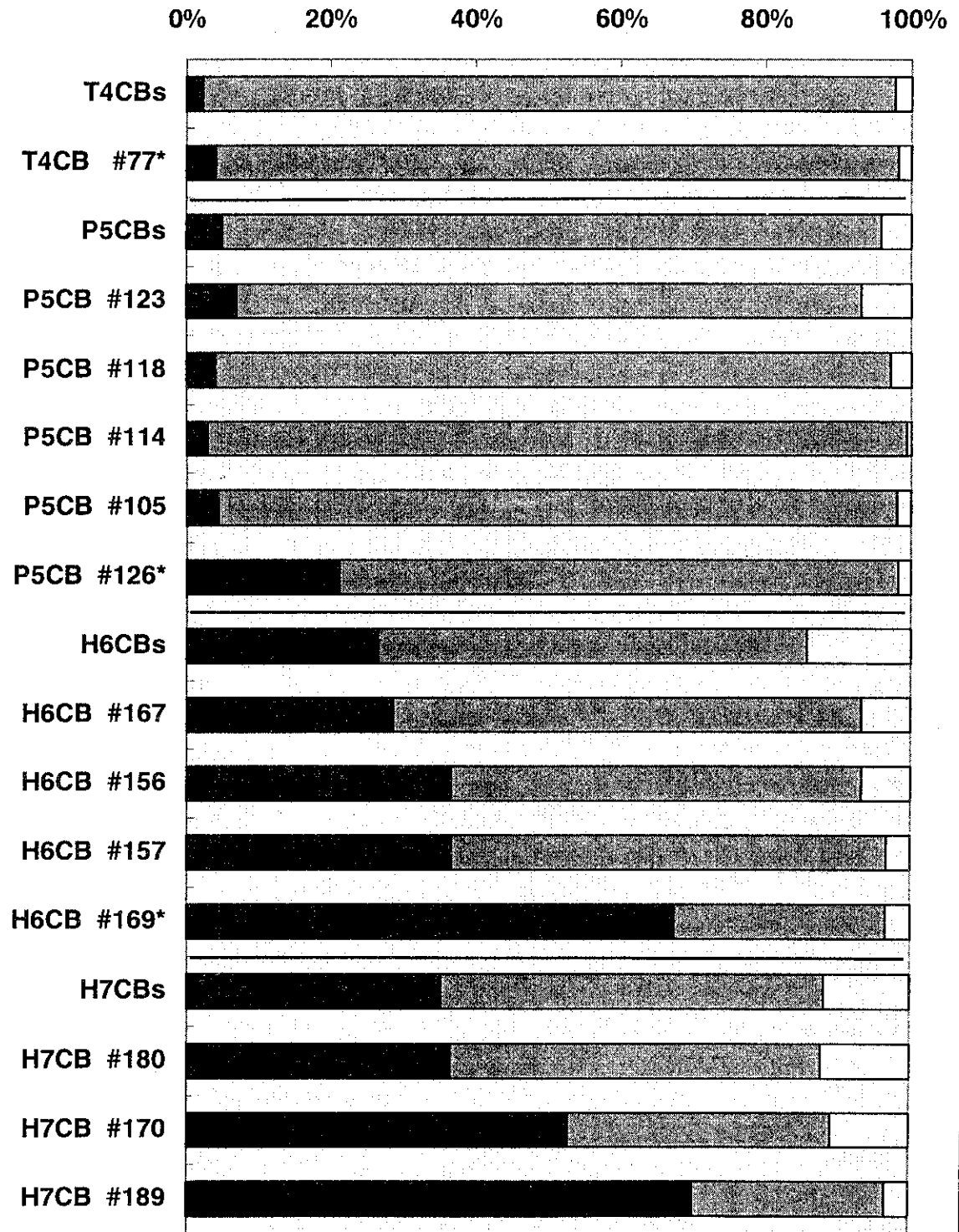


PCB Congeners

■ (Glass Fiber filter) ▒ (PUF-1st) □ (PUF-2nd)



3-3 まとめ

実施内容をまとめると以下の通りである。

- ◆ 「ダイオキシン類対策特別措置法」の施行に伴う大気排出基準、水質排出基準及びばいじん等の処理基準の設定に応じた対応の必要性
- ◆ 特にばいじん等については採取方法を中心に別途明示
- ◆ I-TEF と WHO-TEF の差の比較検討データ集約。概ね I-TEQ の 1.08 倍程度が WHO-TEQ となり、コプラナー PCB の TEQ への寄与は 2%程度であった。
- ◆ 精度管理の徹底について内容を充実したマニュアル化：別に精度管理部会で精度管理マニュアル作成
- ◆ 外部精度管理システムとしてブラインドテストを実施
- ◆ 外部精度管理システムとして標準溶液及び標準試料を用いたクロスチェックを実施。
- ◆ 廃棄物処理場周辺環境におけるダイオキシン類及びコプラナー PCB の調査方法の確立
- ◆ 大気採取方法についてはハイボリュームとローボリュームサンプリング法の比較検討
- ◆ 廃油、汚泥、ごみ等の複雑な混合系の廃棄物試料におけるダイオキシン類及びコプラナー PCB 分析方法のマニュアル化 主としてクリーンアップ方法の一部必要事項追加
- ◆ 特にコプラナー PCB 分析における注意点、例えば実験室内や試薬のブランクレベル低減対策、分析方法における注意点等

第4章 ダイオキシン類高感度、簡易迅速分析の検討

4-1 目的

現在、厚生省のマニュアルに代表される標準化されたダイオキシン類の分析方法（以下、公定法と呼ぶ）は、複雑な処理が必要で、時間とコストがかかることが問題視されている。本研究においても、簡易・迅速な方法によるダイオキシン類の分析方法を確立することが大きな課題となっている。そこで、昨年度に引き続き、以下の4つのサブテーマについてダイオキシン類の簡易分析法の検討を試みた。

4-2 ダイオキシン類簡易分析法の検討

1. 代替成分（ペンタクロロールベンゼン、TOX）の簡易分析法の検討

簡便・簡易な分析項目による代替成分の分析により間接的にダイオキシン類濃度を推定する方法について、以下の点に着目して検討を行なった。

①代替成分の一つとして考えられるペンタクロロールベンゼンを ODS カラムにより濃縮し、GC-FID 法で定量する方法

②ダイオキシン類の代替指標としての TOX の有効性の確認

1) ペンタクロロールベンゼンの ODS カラムによる濃縮と GC-FID による分析

(1) はじめに

クロロールベンゼン類は、ダイオキシンの生成メカニズムとの関連から、クロロフェノール類などとともに、ダイオキシン類の代替成分と考えられている。その相関については、発生源の種類や操業条件等により異なる傾向があると言われ、ダイオキシンの推定精度はそれほど期待できるものではないが、限られた条件内であれば、ある程度の指標となりうる可能性がある。従って、例えば、焼却炉排ガス中のダイオキシン類をサンプリングし分析する代わりに、クロロールベンゼン類を簡易モニタリングする方法が考えられる。そこで、昨年度は、クロロールベンゼン類の簡便な分析方法として、活性炭に吸着捕集後、脱着したものを GC-FID により分析する方法を検討した。しかしながら、クロロールベンゼン類の回収率が充分ではなかったため、今年度は吸着剤として ODS カラムを用い、まず模擬サンプルについて回収率の向上と定量を試みた。また、実ガスの凝縮液への本方法の適用性についても検討を加えた。

(2) 実験

a. 模擬サンプルを用いた実験

ODS カラムとしては GL サイエンス製のボンドエリート LRC (C18, 充填量 50mg) を用い、図 4-2-1 に示すような実験装置を組み立てて実験を行った。実験は、模擬サンプルとして濃度の異なるペンタクロルベンゼン水溶液 500ml を調製し、以下のような手順で行った。

- ① ODS カラムに純水とアセトニトリルを通液し洗浄する。
- ② アスピレータで減圧に引きながらペンタクロルベンゼン水溶液を ODS カラムに通し、吸着させる。
- ③ 少量の純水で ODS を洗浄後、数分間減圧吸引を続け、ODS カラムを乾燥させる。
- ④ アセトニトリル 0.5ml を通液して、吸着されていたペンタクロルベンゼンを脱着させ、脱離液を GC-FID 分析に供する。

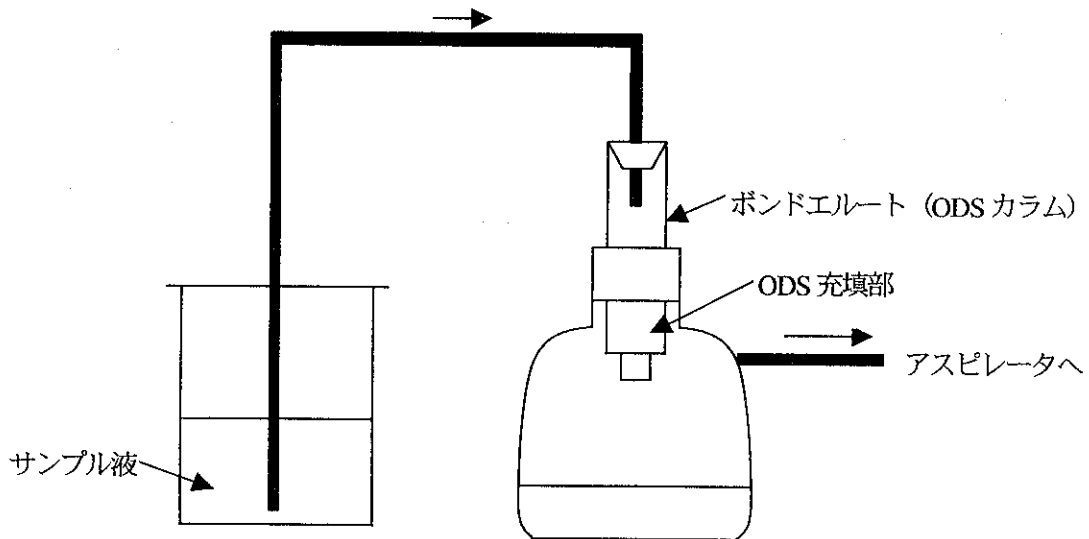


図 4-2-1 実験装置図

b. 実サンプルを用いた実験

図4-2-2に示す凝縮液サンプリング装置を製作し、実ガスの凝縮液をサンプリングした。そのサンプルを用い、前項の模擬サンプルを用いた検討結果を踏まえて凝縮液中のペンタクロルベンゼン濃度をGC-FID分析により求めた。

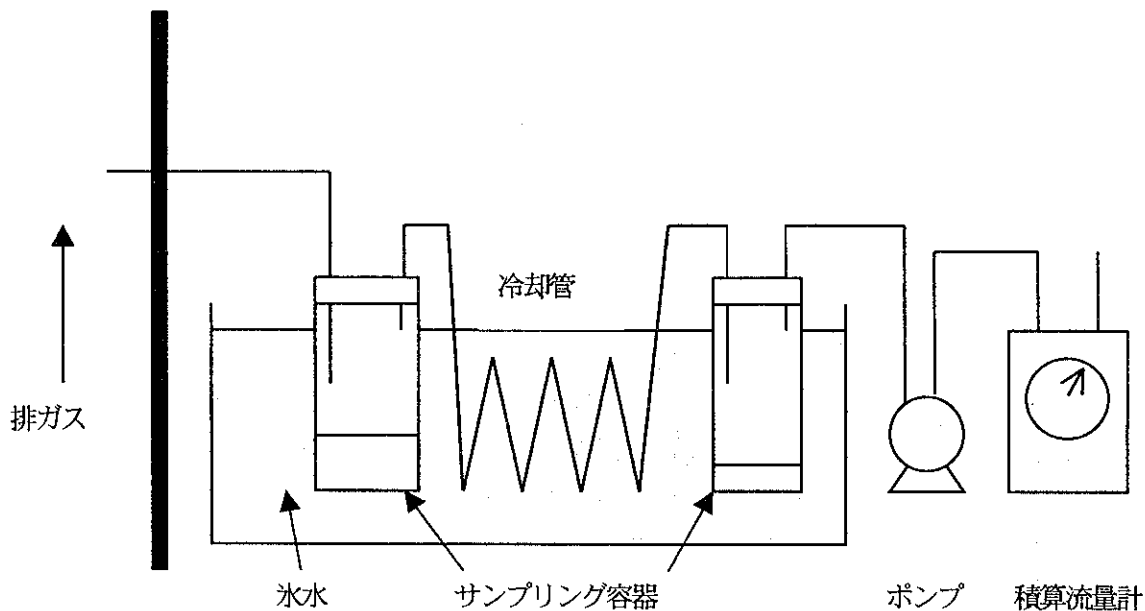


図4-2-2 凝縮液のサンプリング装置

c. ガスクロマトグラフィー

以下の表4-2-1の条件で分析を行った。

表4-2-1 ガスクロマトグラフィーの分析条件

装置	ヒューレットパッカード社製 HP5890 型ガスクロマトグラフ
カラム	DB-1 (内径: 0.53mm×15m)
カラム温度	40℃ (5分保持) →300℃ (昇温速度: 10℃/min)
試料注入量	1 μl
注入法	スプリットレス注入法
キャリアーガス	ヘリウムガス (6 psi)
検出器	FID

(3) 結果

a. 模擬サンプルを用いた実験

図4-2-3にペンタクロルベンゼンの添加量と回収量の関係を示した。両者の間には良好な直線関係が得られ、回収率も80%程度と昨年の40%からかなり向上した。この関係を用いることにより、

実サンプルの場合、回収したペンタクロルベンゼンの量からもともとサンプル中に含まれていたペンタクロルベンゼンの濃度を見積もることができる。

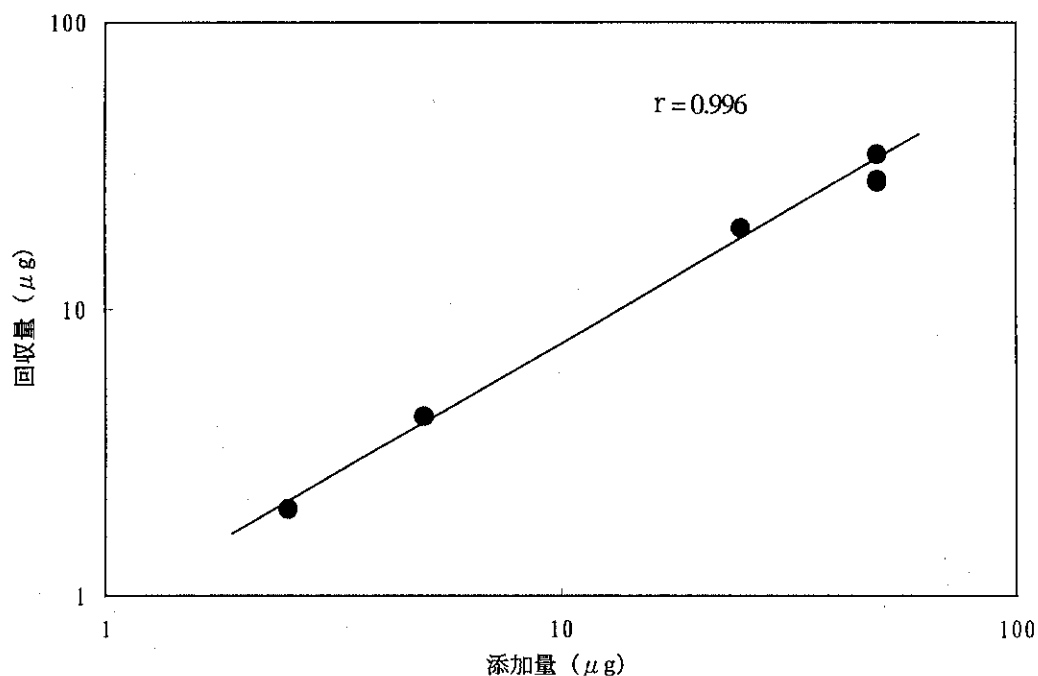


図4-2-3 模擬凝縮液からのODSカラムによるペンタクロルベンゼンの回収量

b. 実サンプルを用いた実験

実ガスの凝縮液をサンプリングし、模擬サンプルと同様の処理を行った。図4-2-4に得られたガスクロマトグラムの一例を示す。多くのピークの中にペンタクロルベンゼンのピークが観測され、図4-2-3に示した直線関係をもとにペンタクロルベンゼンを定量した結果、 $2.1 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ という値が得られた。(このサンプルのダイオキシン類濃度を分析した結果、 $1.1 \text{ng-TEQ}/\text{Nm}^3$ であった。)

以上のように、実サンプルの系においてもODSカラムを用いた濃縮により、ペンタクロルベンゼンを定量できることが確認された。

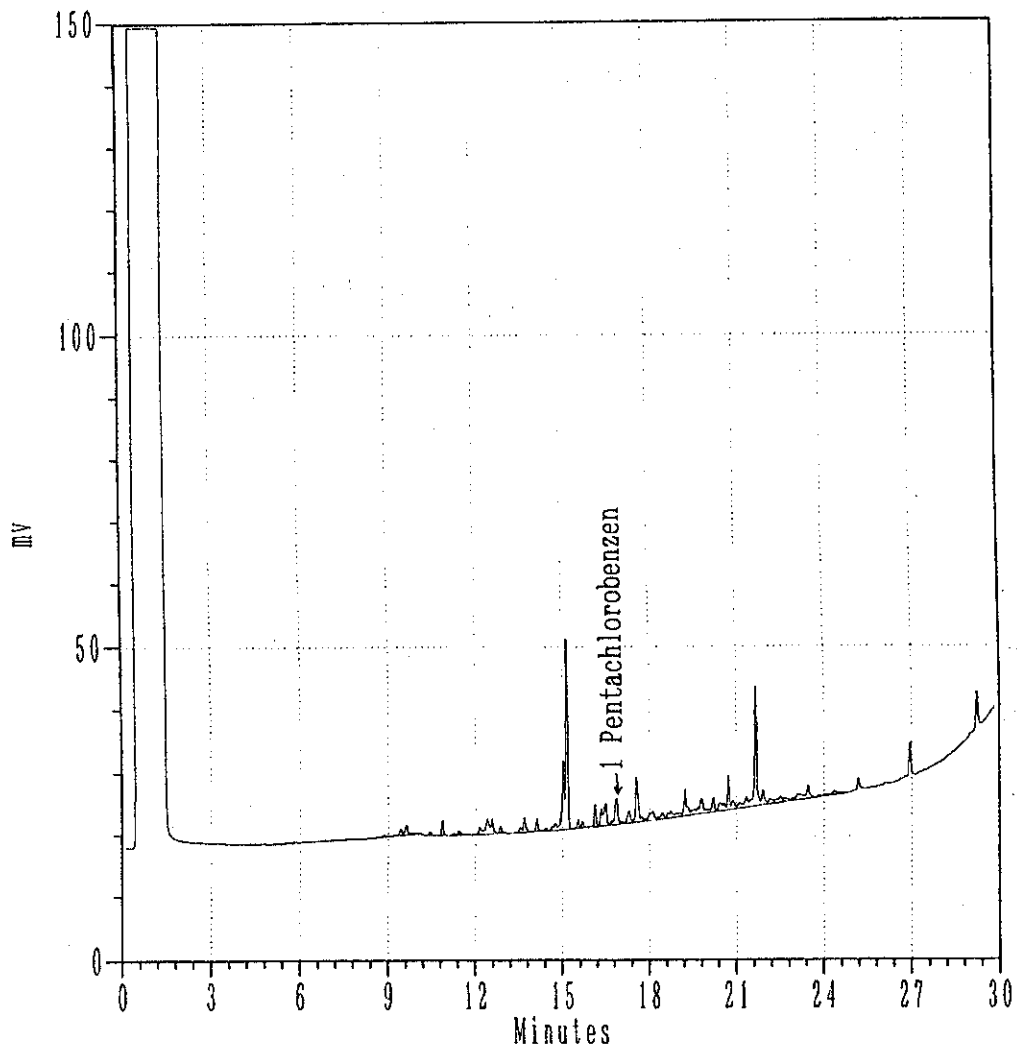


図4-2-4 実サンプル（凝縮水）のガスクロマトグラム

(4) まとめ

ダイオキシンの代替物質としてペンタクロルベンゼンを想定し、ODS カラムを用いて実ガスの模擬凝縮液中のペンタクロルベンゼンを吸着・脱離してGC-FIDで分析することを試みた。その結果、この方法により、実ガス中のペンタクロルベンゼンの濃度を見積もれる可能性が示唆された。今後、サンプル数を増やして、ペンタクロルベンゼン類の濃度とダイオキシン類のTEQとの相関関係を検討する必要がある。

2) ダイオキシン類濃度とTOXとの相関解析

(1) はじめに

昨年度、廃棄物焼却炉の排ガス試料ならびに灰試料について、ダイオキシン類合計濃度とTOX濃度を測定した。その結果、排ガス、灰どちらの試料においても相関関係が得られ、ダイオキシン類合計濃度とTOX濃度との関係を得た。

また、排ガス試料について、TEQ濃度と合計濃度との関係を求めると、相関関係が得られ、関係式を得た。

今年度は、土壌試料について測定を実施した。

(2) 目的

ダイオキシン類の指標項目としてのTOXの有効性を調査することを目的とする。

(3) 実験 (TOX 測定)

実試料をTOX計で分析を行うことにより、ダイオキシン類とTOXに相関関係が成立するのか、指標項目として期待できるのかどうか調査した。

a. 試験対象試料

試験に用いた試料は、土壌試料20検体とした。

b. 試験方法

試料を通常のダイオキシン類分析と同様に、「ダイオキシン類に係る土壌調査暫定マニュアル」(平成10年1月環境庁水質保全局土壌農業課)に準じて前処理・抽出を行い粗抽出液を得た。

得られた粗抽出液の一部を分取しTOX計に供しNVOXを測定した。一方、粗抽出液の一部を通常のダイオキシン類分析に供し、ダイオキシン類濃度を測定した。

c. TOX計

TOX計の測定原理は、ハロゲンを含む試料をボートに入れて電気炉内に導入し、酸素を含む気流中で加熱分解してハロゲン化水素に変換し、これを銀溶液に吸収し、吸収液中の銀イオンの減少量を高感度電量滴定法（マイクロクロメトリー）で検出し、塩素換算濃度で表示するものである。

測定条件を以下に示す。

<TOX 測定条件>

装置	: 三菱化学 TOX-10
電気炉温度	: 850℃
アルゴンガス	: 150mL/min(5min hold) → 燃焼ボートを挿入(1min hold) → O ₂ に切り替え
酸素ガス	: 300mL/min
遅延滴定時間	: 5min
終点電位	: 300mV
滴定終了検出電位幅	: 0.3mV
試料導入量	: 10μL

(4) 測定結果

測定結果を表4-2-2および図4-2-5～図4-2-6に示す。

ダイオキシン類合計濃度と NVOX 濃度との相関係数は、0.945 (r 表より、r が 0.561 以上であるから有意水準 1 % で相関あり) であり、相関関係が得られた。

また、ダイオキシン類合計濃度と NVOX 濃度との関係をべき乗回帰で算出すると、ダイオキシン類合計濃度[pg/g]=0.12×(NVOX[ng-Cl/g])¹³であった。

一方、ダイオキシン類 TEQ 濃度と合計濃度との相関係数は、0.941 であり、相関関係が得られ、ダイオキシン類 TEQ 濃度と合計濃度とのべき乗回帰式は、ダイオキシン類 TEQ 濃度[pg-TEQ/g]=0.0020×(合計濃度[pg/g])¹⁴であった。

表4-2-2 NVOX測定結果

No.	媒体	ダイオキシン類 合計濃度 pg/g	ダイオキシン類 毒性等量 pg-TEQ/g	NVOX濃度 ng-Cl/g
1	土壌	5400	11	4100
2	土壌	78000	140	13000
3	土壌	99000	170	12000
4	土壌	1800	19	2300
5	土壌	1400	2.5	2100
6	土壌	11000	30	6500
7	土壌	4400	31	4900
8	土壌	6200	55	5000
9	土壌	65000	95	7600
10	土壌	90	0.12	140
11	土壌	120	0.18	290
12	土壌	630	0.72	610
13	土壌	870	0.98	720
14	土壌	540	1.9	540
15	土壌	1100	4.5	820
16	土壌	1300	5.6	1400
17	土壌	1000	7.8	1100
18	土壌	2500	18	2100
19	土壌	18000	150	11000
20	土壌	49000	420	51000

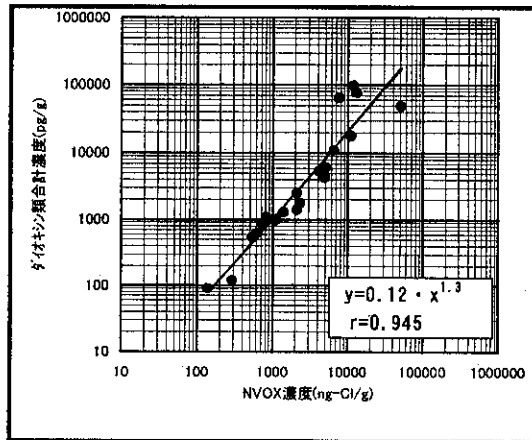


図4-2-5 ダイオキシン類合計濃度と
NVOX濃度との相関（土壌）

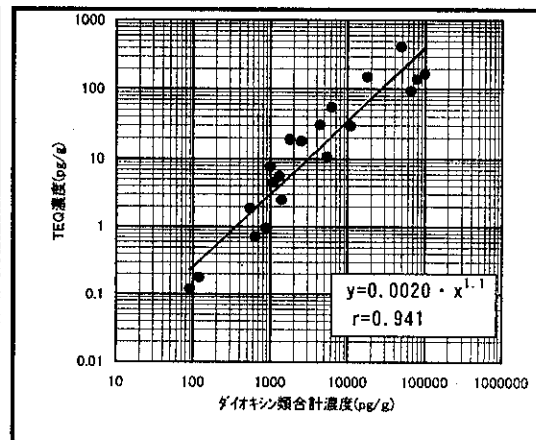


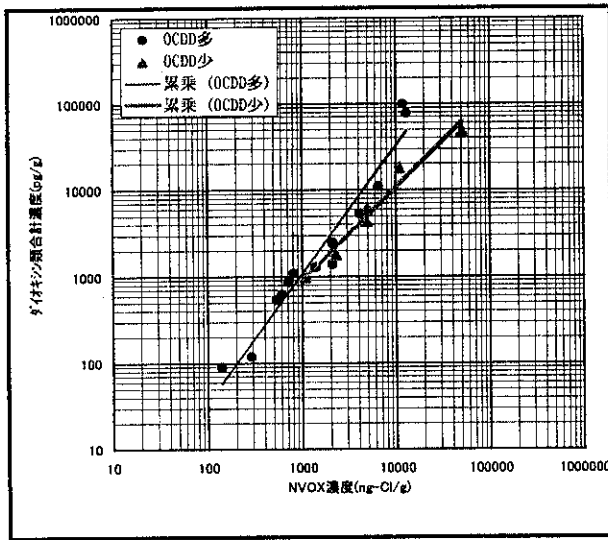
図4-2-6 TEQ濃度とダイオキシン類
合計濃度との相関（土壌）

(5) 考察 (文献値との比較)

「環境試料におけるダイオキシン類の総濃度と TEQs の関係について」(福島実他, 第 8 回環境化学討論会講演要旨集, p88, 1999.7) によれば, 大阪市内域の土壌は, $TEQs = 0.0093 \times (\text{PCDD/Fs の総濃度})^{1.00}$ の関係があると示されている。この関係式 (以下, 「文献値」という。) と我々の得た関係式 (以下, 「調査結果」という。) を比較すると, 文献値は調査結果の左 (調査結果より TEQs が高い) にシフトしている。

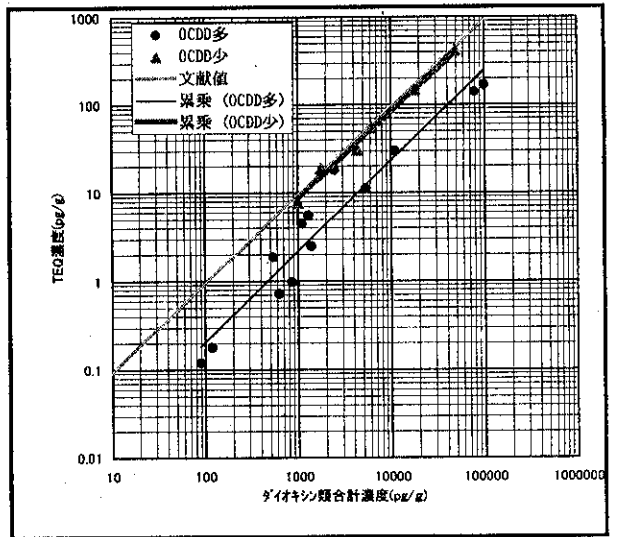
ここで, 農薬 (PCP) の不純物として含まれていたとされる OCDD に着目し, 総濃度の OCDD 割合が 50% 以上の試料と 50% 未満の試料に分類し, 回帰式を算出した。試料一つを除くと, OCDD50% 以上では, ダイオキシン類 TEQ 濃度 $[\text{pg-TEQ/g}] = 0.0018 \times (\text{合計濃度}[\text{pg/g}])^{1.03}$ であり, 一方, OCDD50% 未満試料では, ダイオキシン類 TEQ 濃度 $[\text{pg-TEQ/g}] = 0.0088 \times (\text{合計濃度}[\text{pg/g}])^{1.00}$ であった。この OCDD50% 未満試料の関係は文献値によく一致している。

以上のことから, 土壌中 OCDD 比率が高いと予想される試料 (農薬由来?) とそうでない試料を分けた方が指標としての精度が向上すると考えられる。



$$\begin{aligned} \text{OCDD多 } y &= 0.038 \cdot x^{1.48} & r &= 0.9739 \\ \text{OCDD少 } y &= 0.574 \cdot x^{1.07} & r &= 0.9844 \end{aligned}$$

図4-2-7 ダイキシン類合計濃度と NVOX 濃度との相関その2



$$\begin{aligned} \text{OCDD多 } y &= 0.0018 \cdot x^{1.03} & r &= 0.9680 \\ \text{OCDD少 } y &= 0.0088 \cdot x^{1.00} & r &= 0.9956 \\ \text{文献値 } y &= 0.0093 \cdot x^{1.00} \end{aligned}$$

第8回環境科学討論会(99/07) p88(福島)

図4-2-8 TEQ 濃度とダイキシン類合計濃度との相関その2

2. 固体試料の新規簡易分析法の検討

(1) はじめに

ダイオキシン類の総量と毒性等量の間、また特定の異性体濃度とダイオキシン類総量あるいは毒性等量との間には、ある程度の相関関係が認められることに着目し、平成10年度においては、実試料において簡易的な手法により、ダイオキシン類総量あるいは特定の異性体のみを分離定量し、マニュアル等に従って定量を行った毒性等量との間に実際に相関関係が認められるかどうかを確認した。

その結果、低濃度領域では精度的に不十分ではあるが、土壌中のダイオキシン類の毒性等量の推定にはO₈CDDが有効であり、試料の前処理も硫酸処理までで簡易的にかつ迅速に済ませられることがわかった。

平成11年度においては、平成10年度の結果に基づき、特に10pg-TEQ/g以下の低濃度領域でのデータの蓄積を行い、精度を上げていくことを目的とした。

(2) 実験内容

a. 調査項目

調査項目は表4-2-3に示すとおりである。

特定の異性体としては、平成10年度の結果をふまえ、O₈CDDのみを選び、前処理工程はHRGC/MS以外は粗抽出+硫酸処理のみとした。

表4-2-3 調査項目

縦軸	横軸		統計解析
	分析項目	前処理工程	
HRGC/MSによる 毒性等量	HRGC/MSによるO ₈ CDD濃度	マニュアルによる*1	<ul style="list-style-type: none"> 相関関係 (回帰式、相関係数) 回帰係数の検定
	Q-MSによるO ₈ CDD濃度	粗抽出+硫酸処理	
	ECDによるO ₈ CDD濃度		

*1 「ダイオキシンに係る土壌調査暫定マニュアル」：平成10年1月環境庁水質保全局

b. 試料

調査に用いた試料は一般都市土壌で、25 試料を用いた。試料は全てマニュアルに従って5地点混合法により採取し、風乾後10gずつ分取し、合計で50gを分析用試料とした。

本研究において、土壌を試料として選定した理由としては、①10pg-TEQ/g以下の濃度サンプルを容易に得ることができる。②土壌は、覆土や汚染土壌として最終処分場へ持ち込まれるため、その汚染レベルを把握することは重要である。また③簡易分析手法を検討する上では、前処理の段階における妨害物質が多量に含まれると考えられる灰や産業廃棄物では、いろいろな問題を考慮する必要があったため、といった点があげられる。

c. 分析方法

(a) 分析フロー

試料の分析フローを図4-2-9に示す。

HRGC/MSによる分析はフローに従って正規に行った。Q-MSおよびECDによる分析はソックスレー抽出、分割後、硫酸処理を行った溶液について、それぞれ分析を行った。

HRGC/MSおよびQ-MSによる分析ではクリーンアップスパイクを添加したが、ECDによる分析においてはクリーンアップスパイクは添加していない。

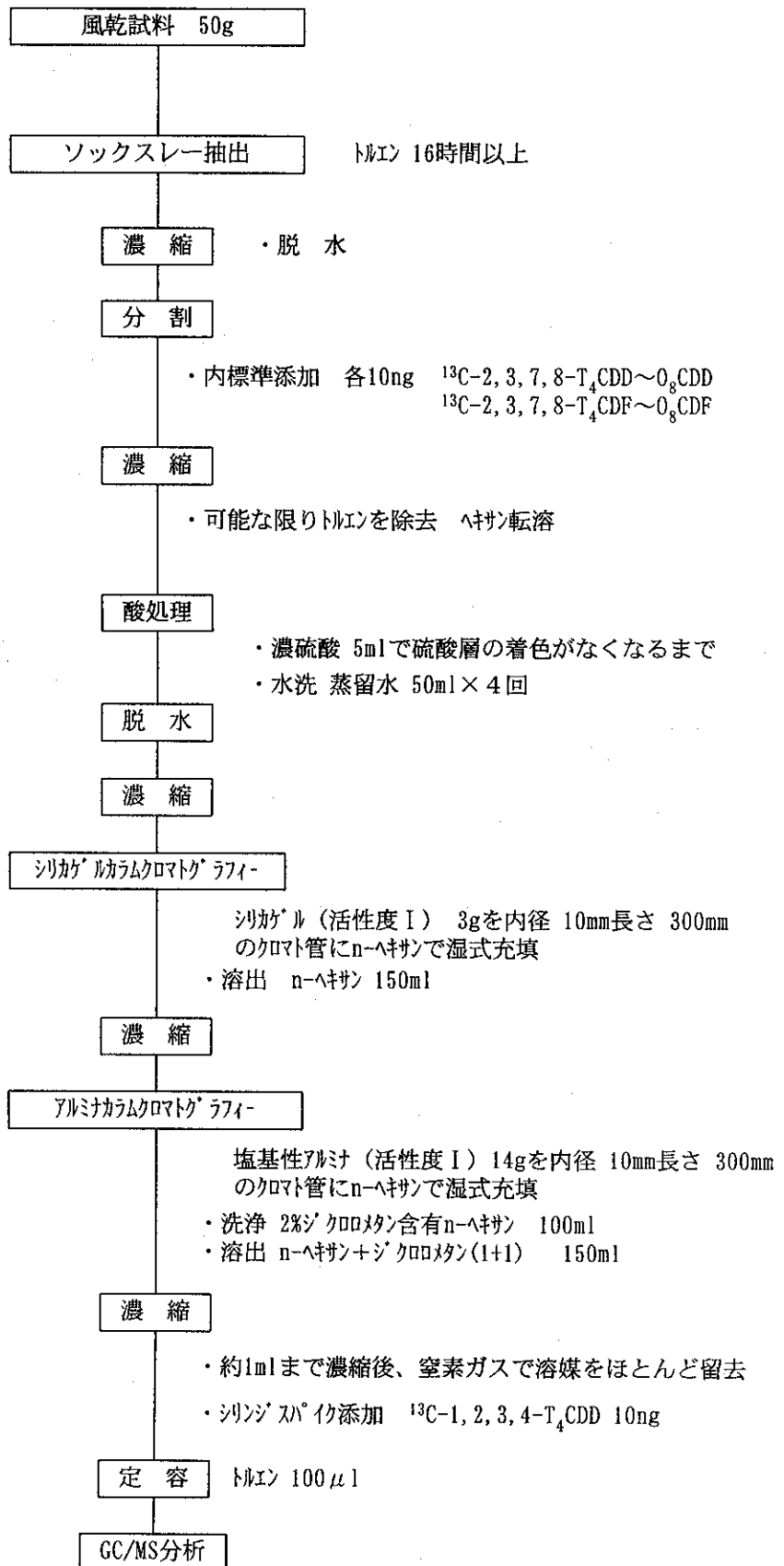


図4-2-9 試料の分析フロー

土壌試料分析フロー

(b) HRGC/MS 分析条件

- ・日本電子 JMS-700 Mstation
- ・GC カラム: J&WDB-5 0.25mm×30m
カラム槽温度: 120°C×1.0min
120~260°C 20°C/min
260~290°C 10°C/min
290°C hold

注入口: 270°C

He 0.8ml/min(Split less)

- ・MS 分解能: 10000 以上
イオン化電流: 600 μ A
イオン源温度: 270°C
加速電圧: 10kV
電子加速電圧: 70eV

(c) Q-MS 分析条件

- ・HP5890,5971A
- ・GC カラム: J&WDB-5 0.25mm×30m
カラム槽温度: 120°C×1.0min
120~260°C 20°C/min
260~290°C 10°C/min
290°C hold

注入口: 280°C

He 30psi(Split less)

- ・MS イオン化法: EI
イオン源温度: 170°C

(d) ECD 分析条件

- ・島津 GC14A、検出器 ECD9
- ・GC カラム: J&WDB-5 0.25mm×30m
カラム槽温度: 120°C×1.0min
120~260°C 20°C/min
260~290°C 10°C/min

290°C hold

注 入 口 : 270°C

He 1.0ml/min(Split less)

(3) 結果

a. TEQとO₈CDDの相関

HRGC/MS、Q-MS、ECDによるO₈CDDの定量結果を図4-2-10に示す。HRGC/MS、Q-MS、ECDを用いた定量結果では、いずれもO₈CDD濃度の増加に伴い、毒性等量(TEQ)も増加する傾向が認められた。相関係数はHRGC/MSで0.79、Q-MSで0.79、ECDで0.78であった。

平成10年度の結果では水田土壌で0.99、都市土壌で0.92であり、今年度の結果では相関係数は低い。

b. 試料のグループ分け

今回の各試料の定量結果を見ると、O₈CDDの濃度が1000pg/gより低い領域でのTEQの濃度のばらつきが多く、回帰直線を中心として上下にばらついている。このばらつきの原因として、試料の性状の違いが推測されたので、各試料の異性体出現パターン、同族体濃度分布、毒性等量のデータを加味していくと、グループ1:都市土壌(焼却由来の影響が強い)、グループ2:都市土壌—水田土壌の中間的グループ、グループ3:水田土壌(焼却由来の異性体パターンはほとんど見られず、1,3,6,8-T₄CDDとO₈CDDの濃度が高い)、の3グループに分類できる可能性が考えられた。

そこで今回の結果を上記の3グループに分類し(図4-2-10参照)、それぞれについて回帰式と相関係数を求めた。それぞれのグループの回帰分析結果を図4-2-11、図4-2-12、図4-2-13に示す。

いずれのグループでもO₈CDD濃度の増加に伴い、毒性等量(TEQ)も増加する傾向が認められ、相関係数はグループ1のHRGC/MSで0.95、Q-MSで0.96、ECDで0.94、グループ2のHRGC/MSで0.98、Q-MSで0.98、ECDで0.98、グループ3のHRGC/MSで0.97、Q-MSで0.97、ECDで0.95であり、全データでの回帰分析による相関係数よりも高いものであった。

次に、平成10年度に行った分析結果と今年度の結果をグループ別に合わせ、同様に回帰分析を行った。平成10年度の都市土壌はグループ1に、また水田土壌はグループ3よりはグループ2に分類する方が適当と考えられたので、グループ2にそれぞれ分類した。

それぞれの回帰分析結果を図4-2-14、図4-2-15に示す。

いずれのグループでも、O₈CDD濃度の増加に伴い、毒性等量(TEQ)も増加する傾向が認められ、相関係数はグループ1のHRGC/MSで0.94、Q-MSで0.94、ECDで0.92、グループ2のHRGC/MSで0.99、Q-MSで0.99、ECDで0.99であった。

	y	x1	x2	x3
	TEQ	O8CDD HRGMS	O8CDD QMS	O8CDD ECD
1	2.2	130	180	160
2	6.1	970	950	990
3	7.0	1800	2100	1900
4	0.32	170	200	190
5	0.087	33	41	48
6	1.2	59	76	71
7	0.54	180	160	190
8	6.5	790	810	780
9	5.0	580	580	560
10	6.9	730	710	690
11	0.14	110	100	100
12	1.6	1100	1100	1000
13	0.76	630	620	640
14	3.0	480	450	470
15	1.8	450	470	500
16	4.5	1100	1000	1200
17	9.2	2200	2200	2200
18	3.2	350	390	380
19	0.81	440	450	410
20	7.2	2000	2000	1900
21	0.024	17	15	19
22	0.019	12	11	16
23	0.10	90	100	110
24	1.5	1300	1300	1400
25	2.1	760	770	800
相関係数		0.791591491	0.788692159	0.784040692

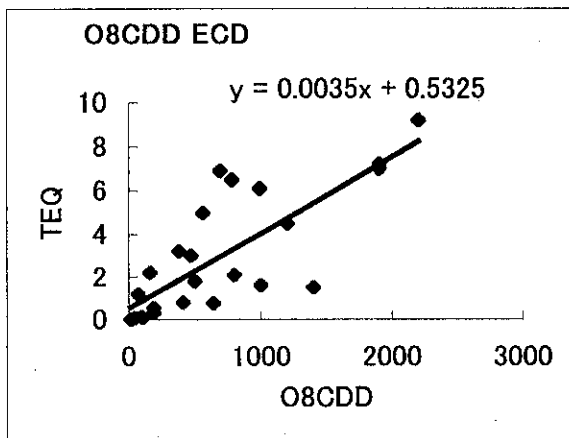
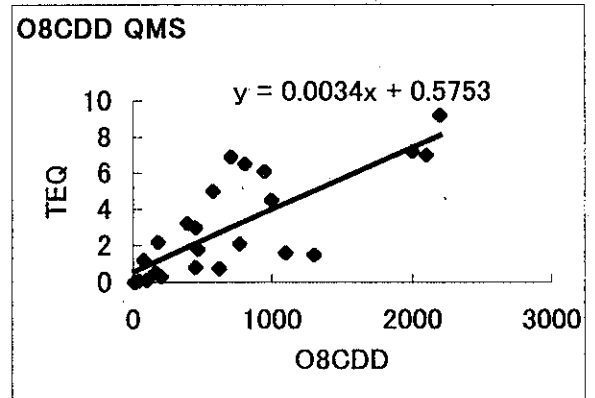
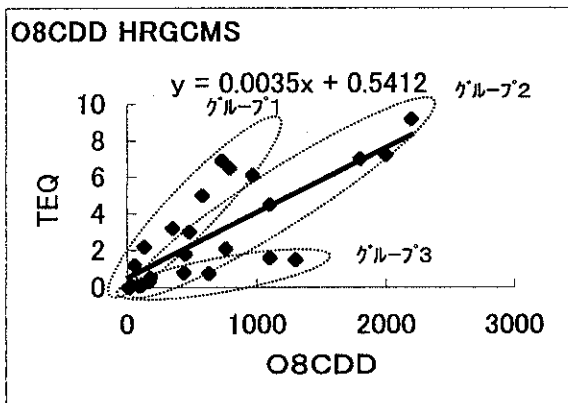


図4-2-10 各試料の濃度および相関関係

単位: pg/g

	y	x1	x2	x3
	TEQ	O8CDD HRGCMS	O8CDD QMS	O8CDD ECD
1	2.2	130	180	160
2	6.1	970	950	990
3	0.32	170	200	190
4	0.087	33	41	48
5	1.2	59	76	71
6	0.54	180	160	190
7	6.5	790	810	780
8	5.0	580	580	560
9	6.9	730	710	690
10	0.14	110	100	100
11	3.0	480	450	470
12	3.2	350	390	380
13	0.024	17	15	19
14	0.019	12	11	16
15	0.10	90	100	110
相関係数		0.950048631	0.957962367	0.943529195

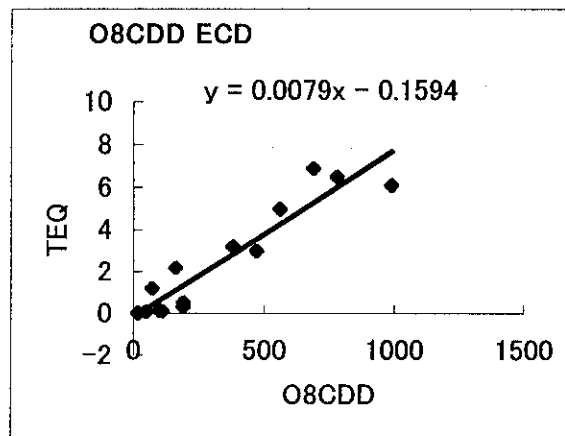
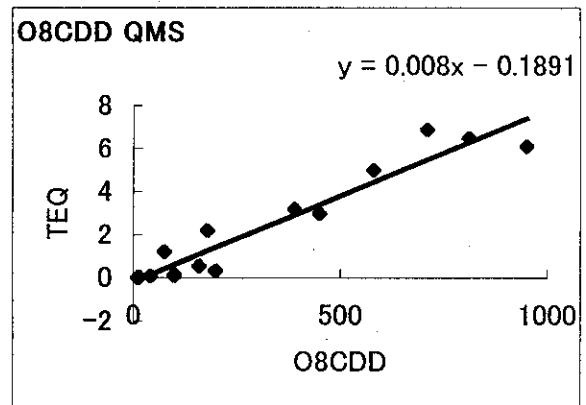
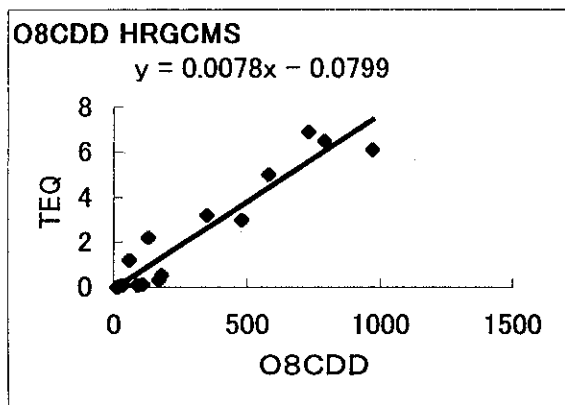


図4-2-11 各試料の濃度および相関関係(グループ1)

単位: pg/g

	y	x1	x2	x3
	TEQ	O8CDD HRGMS	O8CDD QMS	O8CDD ECD
1	7.0	1800	2100	1900
2	0.32	170	200	190
3	0.087	33	41	48
4	1.2	59	76	71
5	0.54	180	160	190
6	0.14	110	100	100
7	3.0	480	450	470
8	1.8	450	470	500
9	4.5	1100	1000	1200
10	9.2	2200	2200	2200
11	0.81	440	450	410
12	7.2	2000	2000	1900
13	0.024	17	15	19
14	0.019	12	11	16
15	0.10	90	100	110
16	2.1	760	770	800
相関係数		0.98182548	0.975162213	0.981990179

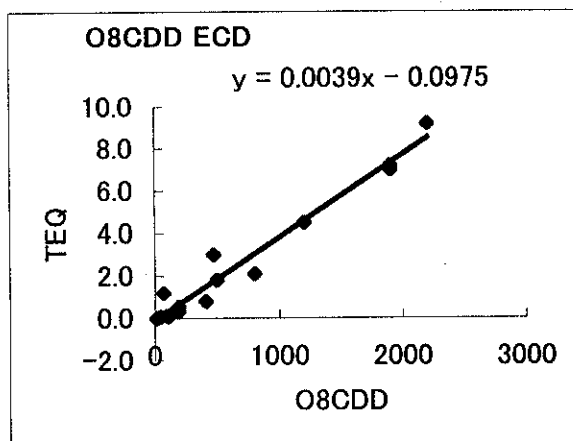
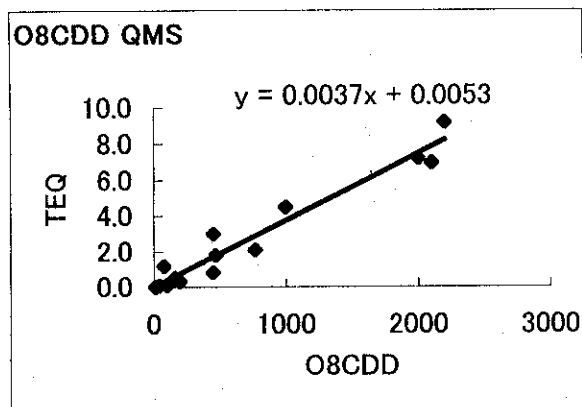
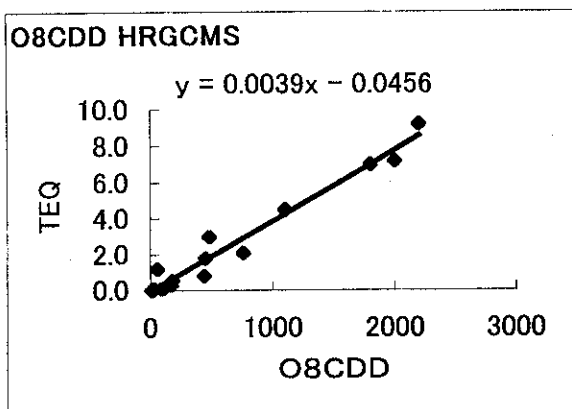


図4-2-12 各試料の濃度および相関関係(グループ2)